

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-326164

(43)Date of publication of application : 18.11.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/58
B01D 53/94
B01J 27/232
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/20
F01N 3/24
F01N 3/28

(21)Application number : 2002-
132486

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.2002

(72)Inventor : NAKAMURA MASAKI
SUGA KATSUO

(54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST, ITS MANUFACTURING METHOD, AND EXHAUST GAS PURIFIER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas purifying catalyst which can adsorb, desorb and clean NO_x, is excellent especially in the adsorption performance of NO_x, prevent sulfur poisoning, and easily remove the sulfur poisoning, a manufacturing method therefor, and an exhaust gas purifier.

SOLUTION: In the exhaust gas purifying catalyst, the upper surface side of a catalyst component arranged on a porous carrier contains a higher content of a cerium compound, and the lower surface side thereof contains a higher content of a cesium compound. A mixed solution of a solution of the soluble cerium compound and a solution of the soluble cesium compound is soaked and impregnated with a catalyst layer installed in the carrier to form the catalyst component part, thereby obtaining the exhaust gas purifying catalyst. A ternary catalyst and the exhaust gas purifying catalyst are disposed in order from the upstream side of an internal combustion engine or a combustion device to compose the exhaust gas purifier.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-326164

(P2003-326164A)

(43)公開日 平成15年11月18日(2003.11.18)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) | |
|--------------------------------------|-------|---------------|-------------|-----------|
| B 0 1 J 23/58 | Z A B | B 0 1 J 23/58 | Z A B A | 3 G 0 9 1 |
| B 0 1 D 53/94 | | 27/232 | A | 4 D 0 4 8 |
| B 0 1 J 27/232 | | F 0 1 N 3/08 | A | 4 G 0 6 9 |
| F 0 1 N 3/08 | | 3/10 | A | |
| 3/10 | | 3/20 | E | |
| 審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 16 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21)出願番号 特願2002-132486(P2002-132486)

(22)出願日 平成14年5月8日(2002.5.8)

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 中村 雅紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74)代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化触媒、その製造方法及び排気ガス浄化装置

(57)【要約】

【課題】 NO_xを吸着、脱離及び浄化でき、特にNO_xの吸着性能に優れ、S被毒を抑制し、また容易にS被毒を解除できる排気ガス浄化触媒、その製造方法及び排気ガス浄化装置を提供すること。

【解決手段】 多孔質担体上に配設する触媒成分部の上面側により多くのセリウム化合物を含ませ、下面側により多くのセシウム化合物を含ませた排気ガス浄化触媒である。担体に設けた触媒層に可溶性のセリウム化合物水溶液と可溶性のセシウム化合物水溶液との混合溶液を浸漬含浸して触媒成分部を形成し排気ガス浄化触媒を得る。内燃機関又は燃焼装置の排気通路の上流側から、三元触媒及び当該排気ガス浄化触媒を順次配置して排気ガス浄化装置とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多孔質担体上に、セリウム化合物及びセシウム化合物を含む触媒成分部を被覆して成り、上記セリウム化合物は該触媒成分部の上面側により多く含まれ、上記セシウム化合物は該触媒成分部の下面側により多く含まれることを特徴とする排気ガス浄化触媒。

【請求項 2】 上記触媒成分部が 2 以上の触媒層から成り、該触媒層の上面側ほど上記セリウム化合物の含有量が多く、該触媒層の下面側ほど上記セシウム化合物の含有量が多いことを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 3】 上記触媒成分部が、以下の式
 $0.25 \leq \text{触媒成分部上面側の厚さ} / \text{触媒成分部下面側の厚さ} \leq 1$
 を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 4】 上記触媒成分部に含まれるセリウム化合物が、以下の式

$1 \leq \text{触媒成分部上面側の Ce 化合物含有量} / \text{触媒成分部下面側の Ce 化合物含有量} < 2$
 を満たすことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 5】 上記触媒成分部に含まれるセシウム化合物が、以下の式

$0.1 \leq \text{触媒成分部上面側の Cs 化合物含有量} / \text{触媒成分部下面側の Cs 化合物含有量} < 1$
 を満たすことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 6】 上記触媒成分部が上部触媒層と下部触媒層から成り、以下の式

$0.25 \leq \text{上部触媒層の厚さ} / \text{下部触媒層の厚さ} \leq 1$
 を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 7】 上記上部触媒層及び下部触媒層が、以下の式

$1 \leq \text{上部触媒層の Ce 化合物含有量} / \text{下部触媒層の Ce 化合物含有量} \leq 2$
 を満たすことを特徴とする請求項 6 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 8】 上記上部触媒層及び下部触媒層が、以下の式

$0.1 \leq \text{上部触媒層の Cs 化合物含有量} / \text{下部触媒層の Cs 化合物含有量} < 1$
 を満たすことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 9】 上記触媒成分部が、ロジウムと、白金及び／又はパラジウムとを含むことを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 10】 上記触媒成分部上面側がロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1

種の貴金属を含み、上記触媒成分部下面側が白金及び／又はパラジウムを含むことを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 11】 上記触媒成分部における白金含有量とパラジウム含有量の比率 P_t / P_d が $1.1 \sim 4.2$ であり、且つ上記触媒成分部上面側のパラジウム含有量 (P_{dU}) と上記触媒成分部下面側のパラジウム含有量 (P_{dL}) との比率 P_{dU} / P_{dL} が $0 \sim 1$ であることを特徴とする請求項 10 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 12】 上記貴金属の総量が、触媒 1 L 当たり 0.7 g 以上 5.7 g 未満であることを特徴とする請求項 9～11 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 13】 白金含有量及びパラジウム含有量とロジウム含有量との比率が、以下の式
 $3 \leq (P_t + P_d) / Rh \leq 10$

を満たすことを特徴とする請求項 9～12 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 14】 上記触媒成分部が Ba 化合物及び／又は Mg 化合物を含み、これらは上記触媒成分部下面側より上記触媒成分部上面側に多く含まれることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 15】 上記 Ba 化合物及び Mg 化合物の一部又は全部が複合化し、次の一般式



(式中の x 及び y は各元素の原子比率を表し、 $x = 0.5 \sim 1.999$ 、 $y = 0.001 \sim 1.5$ 、 $x + y = 2.0$ である) で表される複合炭酸塩を形成していることを特徴とする請求項 14 に記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒を製造する方法であって、担体に触媒成分を被覆して触媒層を設け、この触媒層に可溶性のセリウム化合物水溶液と可溶性のセシウム化合物水溶液とを含む混合溶液を浸漬含浸し、この際にセリウム化合物及びセシウム化合物の分布状態を調製して触媒成分部を形成することを特徴とする排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 17】 上記セリウム化合物水溶液が酢酸セリウム水溶液であり、上記セシウム化合物水溶液が酢酸セシウム水溶液であることを特徴とする請求項 16 に記載の排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 18】 請求項 1～15 のいずれか 1 つの項に記載の排気ガス浄化触媒を用いた排気ガス浄化装置であって、

内燃機関又は燃焼装置の排気通路の上流側から、三元触媒及び当該排気ガス浄化触媒を順次配置して成ることを特徴とする排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車（ガソリン、ディーゼル）、ボイラーなどの内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）を浄化する排気ガス浄化触媒及びその製造方法に係り、特にリーン時のNO_x浄化に着目した排気ガス浄化触媒、その製造方法及び排気ガス浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇問題、地球温暖化問題から、低燃費自動車の要求が高まっており、ガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が注目されている。かかる希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時、排気ガス雰囲気は理論空燃状態に比べ酸素過剰雰囲気（リーン）となるが、リーン域で通常の三元触媒を適用させた場合、過剰な酸素の影響からNO_x浄化作用が不十分となるという問題があった。このため酸素が過剰となってもNO_xを浄化できる触媒の開発が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来からリーン域のNO_xを浄化する触媒は種々提案されており、例えば白金（Pt）とランタン（La）を多孔質担体に担持した触媒（特開平5-168860号公報）に代表されるように、リーン域でNO_xを吸収し、ストイキ時にNO_xを放出して浄化する触媒が提案されている。この触媒はそのNO_x浄化の反応機構から、燃料及び潤滑油内に含まれる硫黄由来のSO_xにより被毒を受け、性能低下を起こす。このSO_xによる被毒は一次被毒であるため、触媒を高温にしてSO_xを脱離すれば被毒は解除される。

【0004】しかし、SO_x脱離温度は650℃～750℃と非常に高温であり、一時的であるにせよ、その温度まで触媒を昇温するにはエンジンアウトから近い位置に触媒を配置する必要がある。一方、そのような配置であると通常の運転条件でも触媒入口の温度が350℃～500℃と高温になって、NO_x吸着機能が十分に果たされない。この問題の解決策としては、図1のグラフに示すように、強アルカリを使用し、高温でも吸着機能を満足させるという方法が考えられる。しかしながら、強アルカリによって吸着機能は満たされるが、同時にNO_x脱離機能の低下を引き起こし、また、強アルカリが貴金属の活性を低下させるため、NO_x浄化機能の低下を引き起こしてしまう。よって、高温で強アルカリを使用したNO_x触媒においてNO_xの脱離、浄化を行わせることが第1の課題である。

【0005】また、特開2000-102728号公報や特開2000-325791号公報では、S被毒解除を容易にする（より低温でS脱離を行う）ため、アルカリ化合物よりもS脱離温度が低い、セリウム化合物をNO_x触媒の上に配置し、このセリウム化合物に一時的にSを吸着させ下面側のNO_x触媒の被毒を防ぎ、S被毒

解除時にはCe化合物からSを脱離させる方法が提案されている。この方法は一見有効であるが、Ce化合物が最表層に多量にあると、Ce化合物から放出される酸素（O₂）とNO_xを還元する還元材（炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、水素（H₂））とが反応してしまい、NO_x還元が充分に行われずNO_x浄化性能が低下してしまう。また、Ce化合物は高温でのNO_x吸着機能が弱く、最表層にはアルカリ化合物が存在しないので、その部分のNO_x吸着機能が低下してしまう。よって、S被毒を抑制し、容易にS被毒解除を行えつつ、更にNO_x浄化機能を低下しないようにすることが第2の課題である。

【0006】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、NO_xを吸着、脱離及び浄化でき、特にNO_xの吸着性能に優れ、S被毒を抑制し、また容易にS被毒を解除できる排気ガス浄化触媒、その製造方法及び排気ガス浄化装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、触媒成分近傍にセリウム化合物及びセシウム化合物を一定の配置で含有させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の排気ガス浄化触媒は、多孔質担体上に配設する触媒成分部の上面側により多くのセリウム化合物を含ませ、下面側により多くのセシウム化合物を含ませたことを特徴とする。

【0009】また、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法は、担体に設けた触媒層に可溶性のセリウム化合物水溶液と可溶性のセシウム化合物水溶液とを含む混合溶液を浸漬含浸して上記触媒成分部を形成することを特徴とする。

【0010】更に、本発明の排気ガス浄化装置は、内燃機関又は燃焼装置の排気通路の上流側から、三元触媒及び当該排気ガス浄化触媒を順次配置して成ることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の排気ガス浄化触媒について詳細に説明する。なお、本明細書において「%」は、特記しない限り質量百分率を示す。

【0012】上述の如く、本発明の排気ガス浄化触媒は、多孔質担体上に触媒成分部を被覆して成る。この触媒成分部には、セリウム化合物（Ce化合物）及びセシウム化合物（Cs化合物）が含まれ、このうちCe化合物は該触媒成分部の上面側により多く含まれ、Cs化合物は該触媒成分部の下面側により多く含まれる。このような構成とすることにより、NO_x浄化触媒としての吸着性能、脱離性能及び浄化性能、特に吸着性能が向上し、更にS被毒の抑制とS被毒解除性能が向上する。な

お、上記触媒成分部において、「下面側」とは担体接触面側をいい、「上面側」とはそれに対向する表面側をいう。また、これらは、特に触媒成分部の中間を境界とした上側部分及び下側部分に限定されず、所望のCe量、Cs量及び触媒成分部の厚さなどに応じて定められる相対的なものである。具体的には、図2に示すように、触媒成分部を2層構造としたときは、上部触媒層が触媒成分層上面側、下部触媒層が触媒成分層下面側となる。

【0013】ここで、本排気ガス浄化触媒によるNOx触媒の性能の向上について説明する。触媒成分部上面側に含まれるCs化合物を下面側より少なくすることにより、NOx触媒としての貴金属の劣化が防止され、NOx浄化性能が十分に発揮され得る。また、触媒成分部下面側に含まれるCs化合物を上面側より多くすることにより、NOx吸着機能が十分に発揮され得る。但し、触媒成分部上面側にCs化合物を含めないとき、又は触媒成分部上面側のCs化合物量を全Cs化合物量の1/1未満にするとときは、NOx浄化性能が極端に低下する。これは、触媒成分部の上面側近傍のNOx吸着能力が極端に低下するためであると考えられる。従って、触媒成分部上面側にはCs化合物がある程度必要になるが、その量はNOx浄化性能を発現する貴金属の劣化を引き起こさない程度、具体的には全Cs化合物量の1/1以上1/2未満であることが好適である。言い換えれば、上記触媒成分部に含まれるCs化合物は、以下の式

0. 1 ≤ 触媒成分部上面側のCs化合物量 / 触媒成分部下面側のCs化合物量 < 1

を満たすことが好適である。全体量としてはCs₂Oとして触媒容量1L当り20g以上であることが望ましい。

【0014】また、触媒成分部上面側に含まれるCe化合物を下面側より多くすることにより、還元材が燃焼され、その熱が下面側(Cs化合物を多く含有する部分)に伝えられるので、そこからNOxが脱離される。また、触媒成分部下面側に含まれるCe化合物を上面側より少なくすることにより、下面側で強く吸着しているNOxが脱離され易くなる。この効果は、触媒成分部下面側にCe化合物が全く含まれないときに、NOxの脱離性能が極端に低下することから推測できる。現時点では、この原因は定かではないが、Cs化合物、Ce化合物及び貴金属の分布状態のバランスがNOxの脱離に重要であると考えられる。但し、触媒成分部上面側に含まれるCe化合物量が多過ぎると、このCe化合物から放出されるO₂とNOxを還元するための還元材とが反応して、還元材を消費し過ぎるため、NOx浄化性能が低下する。従って、具体的には、触媒成分部上面側に含まれるCe化合物量は、全Ce化合物量の1/2以上2/3未満であることが好適である。言い換えれば、上記触媒成分部に含まれるCe化合物は、以下の式

1 ≤ 触媒成分部下面側のCe化合物含有量 / 触媒成分部上面側のCe化合物含有量 < 2

を満たすことが好適である。全Ce化合物量としては触媒容量1Lあたり、CeO₂として40g以下であることが望ましい。

【0015】更に、本排気ガス浄化触媒によるS被毒の抑制について説明する。触媒成分部の上面側に含まれるCe化合物を下面側より多くすることにより、触媒成分部の主に上面側にSが吸着しS被毒が起こる。このとき、触媒成分部の上面側に含まれるCs化合物は少ないため、S被毒を受けてNOx浄化性能は低下するが、触媒成分部の下面側にはCs化合物が多く含まれるので、S被毒を受けにくく、NOx浄化性能の低下が最小限に抑えられる。よって、触媒全体としてS被毒の影響を受けにくくすることができる。このため、上面側にはCe化合物をできる限り多く配設したいが、上記の理由によりNOx還元材を消費してしまうため、全Ce化合物量の2/3以上にすることは好ましくない。

【0016】また、触媒成分部上面側に含まれるCe化合物に吸着したSは、Cs等の他のアルカリ金属に吸着したSに比べて脱離し易いので、Ce化合物にSを吸着させれば脱離が容易になる。そのため、なるべく上面側でSを吸着させることが必要となる。これには、Ce化合物量を多くしたり、上面側を厚くしたりすることが有効であるが、これらの方法では上記と同様にNOx還元材を消費してしまうため、Ce化合物量を全量の2/3以上にすることは好ましくない。また、上面側のCe化合物量を全量の1/2以上にすることは好ましくない。しかし、コート量が少なすぎるとS被毒抑制の観点から望ましくないため、全コート量の1/5以上であることがよい。

【0017】なお、図3に示すように、触媒成分部中に含まれるCe化合物量は表面側に向かって徐々に増大することが望ましく、Cs化合物量は下面側に向かって徐々に増大することが望ましい。また、上記触媒成分部は2以上の触媒層から構成することができる。この場合も同様に、上面側にある触媒層ほどCe化合物の含有量が多く、該触媒層の下面側にある触媒層ほどCs化合物の含有量が多いことが好ましい。特に、上記触媒成分部が、上部触媒層と下部触媒層の2層構造から成るときは、各層の厚さは、以下の式

0. 25 ≤ 上部触媒層の厚さ / 下部触媒層の厚さ ≤ 1

を満たすことが好ましい。また、各層に含まれるCe化合物は、以下の式

1 ≤ 下部触媒層のCe化合物含有量 / 上部触媒層のCe化合物含有量 ≤ 2

を満たすことが好ましい。更に、各層に含まれるCs化合物は、以下の式

0. 1 ≤ 上部触媒層のCs化合物含有量 / 下部触媒層のCs化合物含有量 < 1

を満たすことが好ましい。このときは、上部触媒層がより多くのC_e化合物を含有するので、還元材を燃焼させ、その熱を下部触媒層に伝えうる。また、下部触媒層がより多くのC_s化合物を含有するので、強く吸着しているNO_xを脱離し易い。

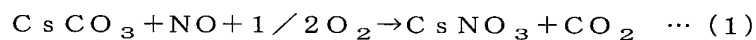
【0018】また、NO_x触媒を使って排気ガス中のNO_xを低減するためには、以下の3つの機能が有効に発揮されることが必要である。

①NO_x吸着機能

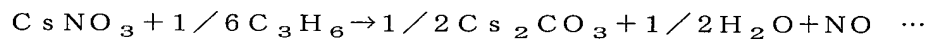
酸素過剰雰囲気下（リーン）で、排気ガス中のNO_xを貴金属上で酸化し、アルカリなどのNO_x吸着材に取り込む機能である。

②NO_x脱離機能

(NO_x吸着反応)



(NO_x脱離反応)



(2)

【0020】即ち、式1の速度常数をK₁、式2の速度常数をK₂とすると、反応雰囲気中に還元材（式2ではHCとしてプロペン）が多く存在する場合、リーンでも、K₁とK₂の関係はK₂>K₁となり、NO_x脱離反応が優勢になる。このとき、K₁>K₂とするためには、反応雰囲気中の還元材を除去すれば良い。かかる方法として、具体的には、上記触媒成分部が、ロジウム（Rh）と、白金（Pt）及び／又はパラジウム（Pd）とを含むことが好適である。特に、Pdが含まれることが最も有効である。但し、Pdが少なすぎるとこの効果は十分に得られにくく、またPdを増やしすぎると脱離したNO_xを浄化するための還元成分（HC、CO及びH₂）が消費され、NO_x浄化機能が十分に働かないことがある。従って、Pd量は最適範囲で存在することが好ましい。具体的には、上記触媒成分部におけるPt含有量とPd含有量の比率Pt/Pdが1.1～4.2であることが好ましい。このときは、図4に示すように、吸着機能を満たしつつ、浄化機能がより良好となる。

【0021】また、上記触媒成分部上面側はRh、Pt又はPd、及びこれらの任意の組合せに係る貴金属を含み、上記触媒成分部下面側はPt及び／又はPdを含むことが好ましい。なお、上述のように触媒成分部内のPdの配置がNO_xの浄化に大きく影響する。即ち、還元材を減少させる効果の高いPdが触媒成分部上面側にあると、触媒成分部の下面側まで十分に還元材が行き届く前に還元材が消費されてしまい、NO_x浄化機能が低下する。従って、特にPdはできるだけ触媒成分部の下面側に存在させることがよい。例えば、図5に示すように、2層構造の触媒成分部では、上部触媒層に含まれるPd量が下部触媒層より少いほどNO_x転化率が高く、最も転化率が高いのは上部触媒層にPdが含まれない

還元材過剰雰囲気～理論空燃比雰囲気下（リッチ～ストイキ）で、吸着材に吸着したNO_xを脱離し、貴金属上で還元材と反応させる機能である。なお、触媒中からNO_xが適度に脱離されないと、NO_x吸着材はNO_xで一杯になってしまい、それ以上NO_xを吸着することができない。

③NO_x浄化機能

リッチ～ストイキで、貴金属上でNO_xと還元材を反応させる機能である。

【0019】これらの機能をC_s化合物の存在下で発揮させようとする、式1、式2に示すように、リーン雰囲気下の還元材量によって逆反応が起こり得る。

ときである。しかし、S被毒解除後は触媒全体にわたってPdが存在するとき（上部触媒層のPd量/下部触媒層のPd量＝1）にNO_x転化率が大きいが、現時点では、この詳細な原因は明らかではないが、PdとのS化合物は他の貴金属とのS化合物よりも分解され易いと考えられる。以上のことを考え合わせると、上記触媒成分部上面側のPd含有量（Pd_U）と上記触媒成分部下面側のPd含有量（Pd_L）との比率Pd_U/Pd_Lは0～1であることが好ましい。

【0022】また、上記Rh、Pt又はPd、及びこれらの任意の組合せに係る貴金属の総量は、触媒1L当たり0.7g以上5.7g未満であることが好適である。触媒作用を発現させるには最低0.7g/Lが必要であり、5.7g/L以上に増やしても殆ど効果が無く、コスト面で不利になる。

【0023】更に、Rh量は、Pt量及びPd量とのRh比でその適量がある。具体的には、以下の式

$$3 \leq (\text{Pt} + \text{Pd}) / \text{Rh} \leq 10$$
を満たすことが好適である。Rh量はNO_xの還元に効果が大きい反面、資源、コストの面からは上記範囲にすることが有効である。

【0024】更にまた、触媒成分部の厚さも重要である。即ち、触媒成分部上面側が厚すぎると還元材が触媒成分部の下面側まで届かず脱離機能が低下することがあり、薄すぎるとPdの多い触媒成分部下面側が相対的に厚くなるので、やはり還元材を消費する結果となる。従って、上記触媒成分部上面側の厚さと触媒成分部下面側の厚さとが以下の式触媒成分部上面側の厚さ/触媒成分部下面側の厚さ＝0.25～1を満たすことが好ましく、0.6～0.7であることがより望ましい。

【0025】また、上記触媒成分部には、C_s化合物の他にBa化合物やMg化合物を加えることができる。こ

のときは、よりS被毒が解除され易い。更に、これら化合物は上記触媒成分部下面側より上記触媒成分部上面側に多く含まれることが好ましい。このときは、Ce化合物と同様にSが吸着され、更にはCe以上のNO_x吸着性能を発揮させ得るため、NO_x浄化性能が大幅に向上し易い。S被毒解除性能が向上する原因としては、Ba、MgとCsとの相互作用により、吸着したSが複合硫酸塩として取り込まれることが考えられる。

【0026】更にまた、Ba化合物及びMg化合物が含まれるときは、その一部又は全部が複合化し、次の一般式



(式中のx及びyは各元素の原子比率を表し、 $x=0.5\sim 1.999$ 、 $y=0.001\sim 1.5$ 、 $x+y=2.0$ である)で表される複合炭酸塩を形成していることが好ましい。BaMg(CO₃)₂は、図6に示すように、BaとMgが複合化すると、BaCO₃には見られないXRDピークが出現し、高温での耐久性が増し、アルカリ同士の凝集が少なくなる。このことが更にS被毒解除を容易にすると考えられる。

【0027】なお、かかる排気ガス浄化触媒を用いた内燃機関等における作動空燃比は、15～50及び10.0～14.6であることが望ましく、この範囲であるとNO_xを効率良く浄化できる。また、本発明の排気ガス浄化触媒は、各種形状で使用でき、耐火性無機担体に担持して用いることができる。例えば、コーディエライトなどのセラミックやフェライト系ステンレス等の金属で構成されるハニカム構造体などの一体構造型担体に担持して用いることができる。また、かかる排気ガス浄化触媒は、高温にさらされる状況も鑑み、高い耐熱性を有することが望ましい。従って、従来から三元触媒で用いられているジルコニア、ランタン、バリウム等、貴金属やアルミナの耐熱性を向上させる材料などを適宜添加してもよい。

【0028】次に、本発明の排気ガス浄化触媒の製造方法について詳細に説明する。上述の排気ガス浄化触媒は、まず触媒成分を担体に被覆して触媒層とした後、該触媒層に可溶性のCe化合物水溶液と可溶性のCs化合物水溶液との混合溶液を浸漬含浸し、この際、Ce化合物及びCs化合物の分布状態を調製して触媒成分部を形成することにより得られる。このように、Ce化合物とCs化合物を同時に含浸するので、別々に含浸したり、Ce化合物とCs化合物を順次含浸するより、S被毒解除性能が更に高まる。現時点では、この効果については明らかではないが、貴金属などの触媒成分の周りにCeとCsが最適に分布するからと推察できる。また、かかる同時含浸を行うときのCe化合物及びCs化合物は、酢酸Ce及び酢酸Csの形態で用いられることがより好ましく、次いで硝酸Ce及び硝酸Csが用いられることが好ましい。

【0029】次に、本発明の排気ガス浄化装置について詳細に説明する。かかる排気ガス浄化装置は、内燃機関又は燃焼装置の排気通路の上流側から、三元触媒及び上述の排気ガス浄化触媒を順次配置して成る。このような構成とすることにより、リーン域での三元触媒の使用により酸素過剰となった場合でも、優れたNO_x浄化性能を発揮できる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0031】(実施例1)比上面側積が180m²の活性アルミナにジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Aを得た。この粉末のPt濃度は1.0%であった。比上面側積が180m²の活性アルミナに硝酸Rh溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Bを得た。この粉末のRh濃度は1.0%であった。粉末Aを720.0g、粉末Bを150.0g、アルミナゾルを30g及び水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディエライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量はCs₂Oとして30g/L、セリウム量はCeO₂として10g/Lであった。

【0032】この触媒において、以下の式
触媒成分部上面側(Ce化合物が多く、Cs化合物が少ない部分)の厚さ/触媒成分部下面側(Ce化合物が多く、Cs化合物が少ない部分)の厚さ
で表される被覆厚比は、0.6であった。また、以下の式

触媒成分部上面側のCe化合物含有量/触媒成分部下面側のCe化合物含有量

で表されるセリウム化合物の含有量比は、1.1であった。更に、以下の式

触媒成分部上面側のCs化合物含有量/触媒成分部下面側のCs化合物含有量

で表されるセシウム化合物の含有量比は、0.5であった。

【0033】(実施例2)比上面側積が180m²の活性アルミナに硝酸パラジウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Cを得た。この粉末のPd濃度は1.0%であった。粉末Aを540.0g、粉末Bを150.0g、粉末Cを180.0g、アルミナゾルを30g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコ

ーデライト質モノリス担体（1.2 L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300 g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として30 g/L、セリウム量は CeO_2 として10 g/Lである。

【0034】この触媒において、上記被覆厚比は0.63、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.55であった。

【0035】（実施例3）比上面側積が180 m²の活性アルミナにジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Dを得た。この粉末のPt濃度は0.8%であった。比上面側積が180 m²の活性アルミナにジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Eを得た。この粉末のPt濃度は0.4%であった。比上面側積が120 m²の活性セリアにジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Fを得た。この粉末のPt濃度は1.5%であった。粉末Eを724.5 g、粉末Fを42.3 g、活性アルミナを88.2 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリ液を得た。このスラリ液をコーデライト質モノリス担体（1.2 L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300 g/Lの触媒を得た。この触媒成分部に、粉末Dを543.6 g、粉末Fを63.5 g、粉末Bを212.4 g、活性アルミナを35.5 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリ液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200 g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50 g/L、セリウム量は CeO_2 として10 g/Lである。また、含浸以外のCe量は28.2 g/Lである。この触媒のEPMA像を図7に示す。

【0036】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.43であった。

【0037】（実施例4）実施例3で得られた触媒成分部を、酢酸セシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、バリウム、マグネシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50 g/L、バリウム量はBaOとして10 g/L、マグネシウムはMgOと

して5 g/L、セリウム量は CeO_2 として10 g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2 g/Lであった。

【0038】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.1、上記セシウム化合物の含有量比は0.33であった。

【0039】（実施例5）上記被覆厚比を0.25とした以外は、実施例3と同様の操作を繰り返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。

【0040】（実施例6）上記被覆厚比を0.9とした以外は、実施例3と同様の操作を繰り返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。

【0041】（実施例7）比上面側積が180 m²の活性アルミナに硝酸パラジウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Gを得た。この粉末のPd濃度は0.8%であった。比上面側積が180 m²の活性アルミナに硝酸パラジウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Hを得た。この粉末のPd濃度は0.4%であった。粉末Hを221.1 g、粉末Eを503.7 g、粉末Fを42.3 g、活性アルミナを87.9 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリ液を得た。このスラリ液をコーデライト質モノリス担体（1.2 L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300 g/Lの触媒を得た。この触媒成分部に、粉末Gを165.6 g、粉末Dを378 g、粉末Fを63.5 g、粉末Bを212.4 g、活性アルミナを35.5 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリ液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200 g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50 g/L、セリウム量は CeO_2 として10 g/Lである。また、含浸以外のCe量は28.2 g/Lである。

【0042】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.45であった。また、Pt/Pd比は3、Pd_U/Pd_L比は1、(Pt+Pd)/Rh比は5であった。

【0043】（実施例8）粉末Hを441.9 g、粉末Eを282.9 g、粉末Fを42.3 g、活性アルミナを87.9 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリ液を得た。このスラリ液をコーデライト質モノリス担体（1.2 L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃

で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Dを543.6g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50g/L、セリウム量は CeO_2 として10g/Lである。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lである。

【0044】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.45であった。また、Pt/Pd比は3、 $\text{Pd}_\text{U}/\text{Pd}_\text{L}$ 比は0、(Pt+Pd)/Rh比は5であった。

【0045】(実施例9)粉末Hを401.7g、粉末Eを323.3g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを87.7g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Gを301.1g、粉末Dを242.6g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.4g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50g/L、セリウム量は CeO_2 として10g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lであった。

【0046】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.45であった。また、Pt/Pd比は1.2、 $\text{Pd}_\text{U}/\text{Pd}_\text{L}$ 比は1、(Pt+Pd)/Rh比は5であった。

【0047】(実施例10)粉末Hを176.7g、粉末Eを548.1g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを87.9g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、

400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Gを132.3g、粉末Dを411.3g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50g/L、セリウム量は CeO_2 として10g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lであった。

【0048】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.45であった。また、Pt/Pd比は4、 $\text{Pd}_\text{U}/\text{Pd}_\text{L}$ 比は1、(Pt+Pd)/Rh比は5であった。

【0049】(実施例11)粉末Hを198.8g、粉末Eを437.9g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを176g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Gを149.1g、粉末Dを328.4g、粉末Fを63.5g、粉末Bを318.2g、アルミナゾルを40.8g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50g/L、セリウム量は CeO_2 として10g/Lである。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lである。

【0050】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.45であった。また、Pt/Pd比は3、 $\text{Pd}_\text{U}/\text{Pd}_\text{L}$ 比は1、(Pt+Pd)/Rh比は3であった。

【0051】(実施例12)粉末Hを241.2g、粉末Eを564.6g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを6.9g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃

で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Gを180.9g、粉末Dを423.5g、粉末Fを63.5g、粉末Bを115.7g、活性アルミナを71.4g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量はCs₂Oとして50g/L、セリウム量はCeO₂として10g/Lである。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lである。

【0052】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.45であった。また、Pt/Pd_U/Pd_L比は3、(Pt+Pd)/Rh比は10であった。

【0053】(実施例13) 実施例3で得られた触媒成分部を、酢酸セリウム水溶液中に浸漬し、触媒中にセリウムを含浸した。次いで、この触媒を酢酸セシウム水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウムを含浸した。セシウム量はCs₂Oとして50g/L、セリウム量はCeO₂として10g/Lである。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lである。

【0054】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.40であった。

【0055】(実施例14) 比上面側積が180m²の活性アルミナに硝酸セリウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCe濃度は5.6%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Iを得た。この粉末のPt濃度は0.8%であった。比上面側積が180m²の活性アルミナに硝酸セリウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCe濃度は1.3%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Jを得た。この粉末のPt濃度は0.4%であった。粉末Jを724.5g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを88.2g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体

(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Iを543.6g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水90

0gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒のセリウム量はCeO₂として38.2g/Lである。この触媒を酢酸セシウム水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウムを含浸した。セシウム量はCs₂Oとして50g/Lである。

【0056】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.43であった。

【0057】(実施例15) 粉末Eを60.3g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを752.4g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Dを45g、粉末Fを63.5g、粉末Bを52.5g、活性アルミナを694g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量はCs₂Oとして50g/L、セリウム量はCeO₂として10g/Lである。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lである。

【0058】この触媒において、上記被覆厚比は0.67、上記セリウム化合物の含有量比は1.2、上記セシウム化合物の含有量比は0.45であった。

【0059】(実施例16) 被覆厚比を0.2とした以外は、実施例3と同様の操作を繰り返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。

【0060】(実施例17) 被覆厚比を1.1とした以外は、実施例3と同様の操作を繰り返して、本例の排気ガス浄化触媒を得た。

【0061】(実施例18) 比上面側積が180m²の活性アルミナに硝酸セリウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCe濃度は10.1%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Mを得た。この粉末のPt濃度は0.8%であった。粉末Eを724.5g、粉末Fを35.7g、活性アルミナを94.8g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気

流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Mを543.6g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒のセリウム量は CeO_2 として38.2g/Lであった。この触媒を酢酸セシウム水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は2.2、セシウム化合物の量比は0.43である。

【0062】（実施例19）比上面側積が180m²の活性アルミナに酢酸セシウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCs濃度は20.7%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Qを得た。この粉末のPt濃度は0.4%であった。粉末Qを724.5g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを88.2g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体（1.2L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Dを543.6g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒のセシウム量は Cs_2O として50g/Lであった。この触媒を酢酸セリウム水溶液中に浸漬し、触媒中にセリウムを含浸した。セリウム量は CeO_2 として10g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は1.2、セシウム化合物の量比は0.02であった。

【0063】（実施例20）比上面側積が180m²の活性アルミナに硝酸セリウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCe濃度は4.1%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Rを得た。この粉末のPt濃度は0.8%であった。比上面側積が180m²の活性アルミナに硝酸セリウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1

時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCe濃度は2.1%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Sを得た。この粉末のPt濃度は0.4%であった。粉末Sを724.5g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを88.2g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体

（1.2L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Rを543.6g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒のセリウム量は CeO_2 として38.2g/Lであった。この触媒を酢酸セシウム水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は1.0、セシウム化合物の量比は0.43であった。

【0064】（実施例21）粉末Hを110.4g、粉末Eを614.4g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを87.9g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体

（1.2L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Gを248.4g、粉末Dを295.2g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50g/L、セリウム量は CeO_2 として10g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は1.2、セシウム化合物の量比は0.45であった。また、Pt/Pd比は3、Pd_U/Pd_L比は3、(Pt+Pd)/Rh比は5であった。

【0065】（実施例22）粉末Hを490.8g、粉末Eを234g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを

87.9 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体（1.2 L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300 g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Gを368.1 g、粉末Dを175.5 g、粉末Fを63.5 g、粉末Bを212.4 g、活性アルミナを35.5 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200 g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50 g/L、セリウム量は CeO_2 として10 g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2 g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は1.2、セシウム化合物の量比は0.45であった。また、 Pt/Pd 比は0.8、 $\text{Pd}_\text{U}/\text{Pd}_\text{L}$ 比は1、 $(\text{Pt}+\text{Pd})/\text{Rh}$ 比は5であった。

【0066】（実施例23）粉末Hを147.3 g、粉末Eを577.5 g、粉末Fを42.3 g、活性アルミナを87.9 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体（1.2 L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300 g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Gを110.3 g、粉末Dを433.4 g、粉末Fを63.5 g、粉末Bを212.4 g、活性アルミナを35.4 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200 g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50 g/L、セリウム量は CeO_2 として10 g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2 g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は1.2、セシウム化合物の量比は0.45であった。また、 Pt/Pd 比は5、 $\text{Pd}_\text{U}/\text{Pd}_\text{L}$ 比は1、 $(\text{Pt}+\text{Pd})/\text{Rh}$ 比は5であった。

【0067】（実施例24）粉末Hを244.8 g、粉末Eを575.7 g、粉末Fを42.3 g、アルミナゾルを37.2 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコー

デライト質モノリス担体（1.2 L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300 g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Gを183.6 g、粉末Dを431.6 g、粉末Fを63.5 g、粉末Bを98.1 g、活性アルミナを78.2 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200 g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50 g/L、セリウム量は CeO_2 として10 g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2 g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は1.2、セシウム化合物の量比は0.45であった。また、 Pt/Pd 比は3、 $\text{Pd}_\text{U}/\text{Pd}_\text{L}$ 比は1、 $(\text{Pt}+\text{Pd})/\text{Rh}$ 比は12であった。

【0068】（実施例25）粉末Eを44.4 g、粉末Fを42.3 g、活性アルミナを768.3 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体（1.2 L、900セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300 g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Dを33.3 g、粉末Fを63.5 g、粉末Bを48.6 g、活性アルミナを709.6 g、アルミナゾルを45 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200 g/Lの触媒を得た。この触媒を酢酸セシウム、酢酸セリウムの混合水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウム、セリウムを含浸した。セシウム量は Cs_2O として50 g/L、セリウム量は CeO_2 として10 g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2 g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は1.2、セシウム化合物の量比は0.43であった。

【0069】（比較例1）比上面側積が180 m²の活性アルミナに硝酸セリウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCe濃度は2.3%であった。この粉末にジニトロロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Kを得た。この粉末のPt濃度は0.8%であった。比上面側積が180 m²の活性アルミナに硝酸セリウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCe濃度は2.9

%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Lを得た。この粉末のPt濃度は0.4%であった。粉末Lを724.5g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを88.2g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Kを543.6g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒のセリウム量はCeO₂として38.2g/Lであった。この触媒を酢酸セシウム水溶液中に浸漬し、触媒中にセシウムを含浸した。セシウム量はCs₂Oとして50g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は0.8、セシウム化合物の量比は0.43であった。

【0070】(比較例2)比上面側積が180m²の活性アルミナに酢酸セシウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCs濃度は24.8%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Oを得た。この粉末のPt濃度は0.8%であった。比上面側積が180m²の活性アルミナに酢酸セシウム溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末を得た。この粉末のCs濃度は8.3%であった。この粉末にジニトロジアミン白金溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末Pを得た。この粉末のPt濃度は0.4%であった。粉末Pを724.5g、粉末Fを42.3g、活性アルミナを88.2g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーデライト質モノリス担体(1.2L、900セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部300g/Lの触

媒を得た。この触媒成分部上に、粉末Oを543.6g、粉末Fを63.5g、粉末Bを212.4g、活性アルミナを35.5g、アルミナゾルを45g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して得たスラリー液を付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、触媒成分部200g/Lの触媒を得た。この触媒のセシウム量はCs₂Oとして50g/Lであった。この触媒を酢酸セリウム水溶液中に浸漬し、触媒中にセリウムを含浸した。セリウム量はCeO₂として10g/Lであった。また、含浸以外のCe量は28.2g/Lであった。この触媒の被覆厚比は0.67であり、セリウム化合物の量比は1.2、セシウム化合物の量比は1.3であった。

【0071】<評価試験>

(耐久方法)排気量4400ccのエンジンの排気系に触媒を装着し、国内レギュラーガソリン(S=10ppm以下)を使用し、触媒入口温度を700℃とし、50時間運転した。

【0072】(S被毒耐久)排気量2000ccのエンジンの排気系に触媒を装着し、S混入ガソリン(S=300ppm)を使用し、触媒入口温度を400℃とし、5時間運転した。この時、リーン(A/F=25)走行1分、リッチ走行(A/F=11.0)2秒という運転を繰り返した。

【0073】(S被毒解除)排気量2000ccのエンジンの排気系に触媒を装着し、国内レギュラーガソリン(S=10ppm以下)を使用し、触媒入口温度を700℃、A/F=14.2とし、10分間運転した。

【0074】(評価方法)排気量2000ccのエンジンの排気系に触媒を装着して、700℃の50時間耐久後、S被毒解除後の2点で、10-15モードを走行し、モードの転化率を求めた。なお、モード中、定常走行時はリーン(A/F=25)、減速時は燃料カット、加速時は、リッチ(A/F=11.0、秒)→ストイキ(A/F=14.3)という運転を行った。また、触媒入口温度は400℃であった。この結果を表2に示す。更に、同様の評価を本発明の触媒の前に三元触媒を配置して行った。この結果を表3に示す。

【0075】

【表1】

| | 貴金属量(g/L) | | | Pt/Pd比 | Pd比 (上/下) | (Pt+Pd) /Rh | NOx吸着材 | | | 被覆厚比 (上/下) | Ce比 (上/下) | Cs比 (上/下) |
|-------|-----------|------|-------|--------|--------------|----------------|--------|----|----|---------------|--------------|--------------|
| | Pt | Pd | Rh | | | | | | | | | |
| 実施例1 | 2.40 | | 0.50 | - | - | 4.8 | Cs | | | 0.60 | 1.10 | 0.50 |
| 実施例2 | 1.80 | 0.60 | 0.50 | 3 | 1 | 4.8 | Cs | | | 0.63 | 1.20 | 0.55 |
| 実施例3 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.43 |
| 実施例4 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | Ba | Mg | 0.67 | 1.10 | 0.33 |
| 実施例5 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.25 | 1.20 | 0.43 |
| 実施例6 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.90 | 1.20 | 0.43 |
| 実施例7 | 1.76 | 0.59 | 0.47 | 3 | 1 | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例8 | 1.76 | 0.59 | 0.47 | 3 | 0 | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例9 | 1.76 | 0.59 | 0.47 | 1.2 | 1 | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例10 | 1.76 | 0.59 | 0.47 | 4 | 1 | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例11 | 1.59 | 0.53 | 0.70 | 3 | 1 | 3 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例12 | 1.93 | 0.64 | 0.26 | 3 | 1 | 10 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例13 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.40 |
| 実施例14 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.43 |
| 実施例15 | 0.583 | | 0.117 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例16 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.20 | 1.20 | 0.43 |
| 実施例17 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 1.10 | 1.20 | 0.43 |
| 実施例18 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 2.20 | 0.43 |
| 実施例19 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.02 |
| 実施例20 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.00 | 0.43 |
| 実施例21 | 1.76 | 0.59 | 0.47 | 3 | 3 | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例22 | 1.76 | 0.59 | 0.47 | 0.8 | 1 | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例23 | 1.76 | 0.59 | 0.47 | 5 | 1 | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例24 | 1.76 | 0.59 | 0.47 | 3 | 1 | 12 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 実施例25 | 0.542 | | 0.108 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 0.45 |
| 比較例1 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 0.80 | 0.43 |
| 比較例2 | 2.35 | | 0.47 | - | - | 5 | Cs | | | 0.67 | 1.20 | 1.30 |

【0076】

【表2】

| | S被毒前のモード転化率(%) | | | S被毒解除後のモード転化率(%) | | |
|-------|----------------|------|------|------------------|------|------|
| | HC | CO | NOx | HC | CO | NOx |
| 実施例1 | 80.2 | 85.3 | 80.2 | 80.1 | 83.3 | 78.1 |
| 実施例2 | 83.4 | 87.7 | 81.1 | 83.2 | 85.5 | 79.9 |
| 実施例3 | 81.7 | 86.9 | 84.3 | 80.9 | 85.9 | 81.3 |
| 実施例4 | 80.8 | 85.9 | 86.2 | 80.1 | 84.5 | 80.7 |
| 実施例5 | 80.1 | 85.2 | 83.5 | 79.9 | 84.2 | 79.8 |
| 実施例6 | 81.3 | 86.2 | 83.8 | 81.0 | 86.1 | 80.5 |
| 実施例7 | 84.2 | 88.2 | 88.1 | 83.8 | 87.6 | 87.2 |
| 実施例8 | 84.3 | 88.8 | 90.3 | 83.7 | 88.1 | 88.1 |
| 実施例9 | 83.8 | 87.8 | 82.5 | 82.2 | 87.0 | 81.7 |
| 実施例10 | 84.4 | 88.9 | 86.3 | 83.6 | 88.1 | 83.8 |
| 実施例11 | 84.5 | 87.7 | 91.5 | 83.5 | 87.2 | 88.9 |
| 実施例12 | 83.3 | 88.1 | 83.3 | 82.5 | 87.6 | 81.2 |
| 実施例13 | 80.9 | 85.9 | 83.1 | 80.2 | 85.2 | 80.8 |
| 実施例14 | 80.7 | 85.8 | 83.3 | 80.2 | 85.3 | 80.5 |
| 実施例15 | 79.8 | 80.2 | 80.3 | 79.1 | 79.6 | 79.8 |
| 実施例16 | 79.8 | 84.8 | 82.8 | 78.4 | 84.2 | 68.5 |
| 実施例17 | 82.0 | 86.5 | 72.3 | 81.5 | 86.1 | 69.2 |
| 実施例18 | 82.2 | 86.4 | 72.1 | 81.8 | 85.8 | 68.8 |
| 実施例19 | 82.3 | 85.8 | 70.2 | 81.1 | 84.2 | 66.3 |
| 実施例20 | 81.2 | 86.6 | 73.5 | 80.6 | 85.6 | 71.3 |
| 実施例21 | 85.3 | 89.2 | 79.5 | 84.7 | 86.2 | 70.3 |
| 実施例22 | 84.8 | 88.3 | 76.3 | 83.6 | 86.8 | 69.2 |
| 実施例23 | 82.7 | 85.1 | 77.3 | 80.5 | 82.3 | 68.5 |
| 実施例24 | 83.8 | 84.7 | 74.3 | 82.1 | 82.7 | 67.7 |
| 実施例25 | 77.8 | 78.5 | 70.5 | 76.3 | 77.9 | 66.2 |
| 比較例1 | 78.9 | 84.2 | 81.7 | 78.2 | 83.5 | 67.1 |
| 比較例2 | 78.8 | 83.8 | 82.8 | 77.9 | 82.8 | 60.3 |

【0077】

【表3】

| | S被毒前のモード転化率(%) | | | S被毒解除後のモード転化率(%) | | |
|-------|----------------|------|------|------------------|------|------|
| | HC | CO | NOx | HC | CO | NOx |
| 実施例1 | 85.4 | 95.1 | 81.2 | 85.3 | 93.4 | 79.2 |
| 実施例2 | 88.3 | 97.8 | 82.2 | 88.4 | 95.4 | 81.0 |
| 実施例3 | 87.0 | 97.0 | 85.4 | 85.7 | 95.6 | 82.1 |
| 実施例4 | 86.1 | 96.1 | 87.1 | 86.0 | 95.1 | 81.3 |
| 実施例5 | 85.2 | 95.1 | 84.2 | 84.4 | 94.0 | 80.3 |
| 実施例6 | 86.2 | 96.4 | 85.0 | 86.1 | 96.2 | 81.2 |
| 実施例7 | 89.0 | 98.2 | 89.3 | 88.2 | 97.2 | 84.2 |
| 実施例8 | 89.2 | 98.6 | 91.2 | 88.7 | 97.8 | 90.2 |
| 実施例9 | 88.1 | 98.0 | 83.6 | 87.3 | 96.8 | 83.1 |
| 実施例10 | 89.2 | 98.6 | 87.4 | 88.4 | 98.0 | 84.8 |
| 実施例11 | 89.3 | 97.6 | 92.8 | 88.5 | 97.1 | 91.5 |
| 実施例12 | 88.2 | 98.0 | 84.5 | 87.4 | 97.6 | 83.3 |
| 実施例13 | 86.1 | 95.9 | 84.8 | 84.8 | 95.0 | 81.1 |
| 実施例14 | 85.8 | 96.3 | 84.4 | 85.3 | 95.5 | 81.8 |
| 実施例15 | 84.4 | 90.0 | 81.3 | 84.3 | 89.5 | 81.0 |
| 実施例16 | 84.2 | 94.7 | 83.5 | 83.2 | 94.1 | 69.2 |
| 実施例17 | 87.1 | 96.8 | 72.8 | 86.2 | 96.1 | 70.2 |
| 実施例18 | 87.1 | 95.8 | 73.1 | 86.3 | 94.7 | 69.9 |
| 実施例19 | 87.4 | 96.1 | 71.2 | 86.4 | 94.4 | 67.0 |
| 実施例20 | 86.8 | 96.9 | 74.4 | 85.4 | 94.6 | 71.3 |
| 実施例21 | 90.1 | 99.1 | 80.1 | 88.6 | 96.1 | 71.3 |
| 実施例22 | 89.8 | 97.8 | 77.5 | 88.4 | 95.8 | 70.8 |
| 実施例23 | 86.4 | 95.2 | 78.1 | 85.4 | 92.2 | 69.4 |
| 実施例24 | 87.1 | 93.8 | 74.8 | 87.2 | 91.8 | 68.1 |
| 実施例25 | 81.5 | 87.4 | 71.3 | 80.1 | 87.1 | 67.2 |
| 比較例1 | 83.2 | 94.3 | 82.2 | 83.1 | 93.1 | 68.5 |
| 比較例2 | 83.5 | 94.2 | 83.2 | 82.2 | 93.1 | 61.2 |

【0078】表1～3より、本発明の好適範囲内である実施例1～25で得られた排気ガス浄化触媒は、比較例1及び2で得られた排気ガス浄化触媒に比べて、優れた性能を有することがわかる。特に実施例の触媒は、S被毒前及びS被毒解除後のNO_x転化性能に優れる。

【0079】以上、本発明を好適実施例により、詳細に説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内において、種々の変形が可能である。例えば、実施例の実験は全てガソリン車で行ったが、ディーゼルエンジンでも同様の効果が得られる。

【0080】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、触媒成分近傍にセリウム化合物及びセシウム化合物を一定の配置で含有させることとしたため、NO_xを吸着、脱離及び浄化でき、特にNO_xの吸着性能に優れ、

S被毒を抑制し、また容易にS被毒を解除できる排気ガス浄化触媒、その製造方法及び排気ガス浄化装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アルカリ種とNO_x吸着率との関係を示すグラフである。

【図2】コート層構造の概略を示す図である。

【図3】コート層構造の概略を示す図である。

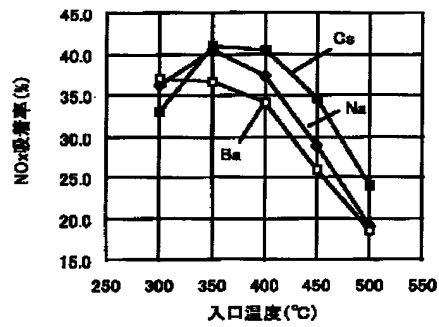
【図4】Pt/Pd比とNO_x転化率との関係を示すグラフである。

【図5】Pd_U/Pd_L比とNO_x転化率との関係を示すグラフである。

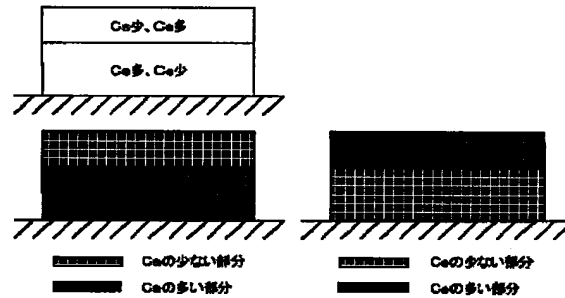
【図6】炭酸バリウムのX線回折ピークを示す図である。

【図7】Cs及びCeの含浸状況を示すEPMA像である。

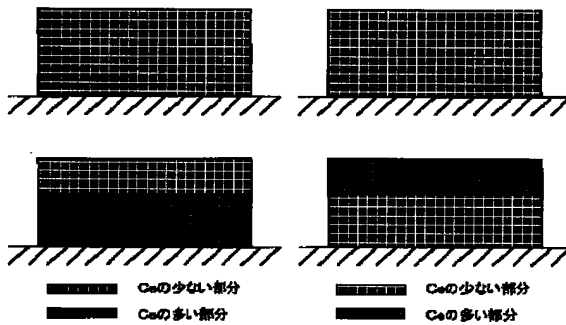
【図1】



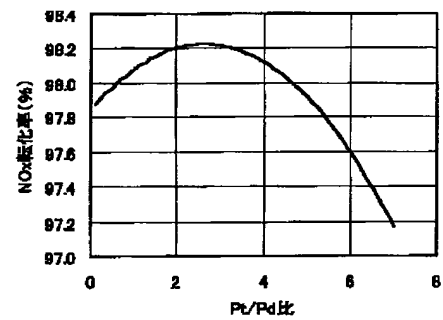
【図2】



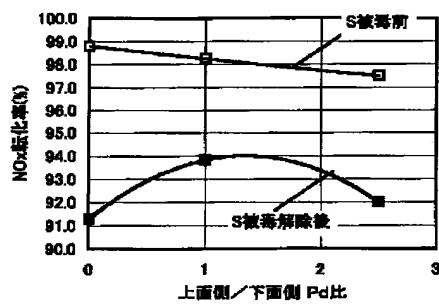
【図3】



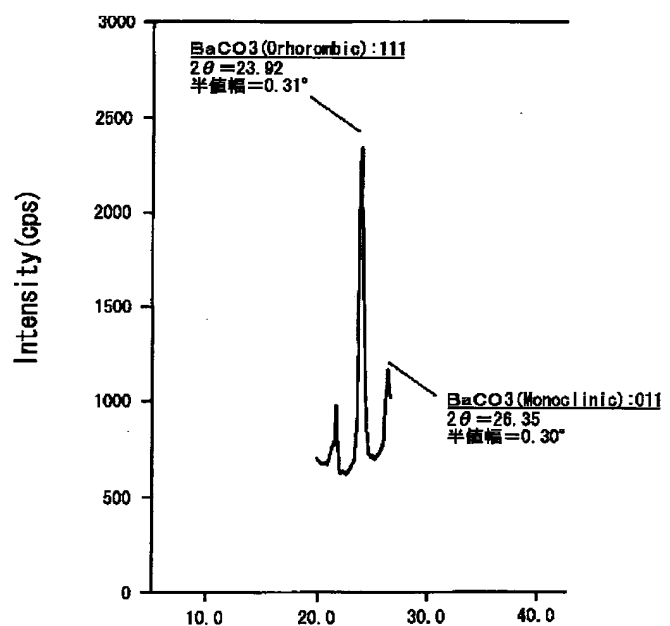
【図4】



【図5】

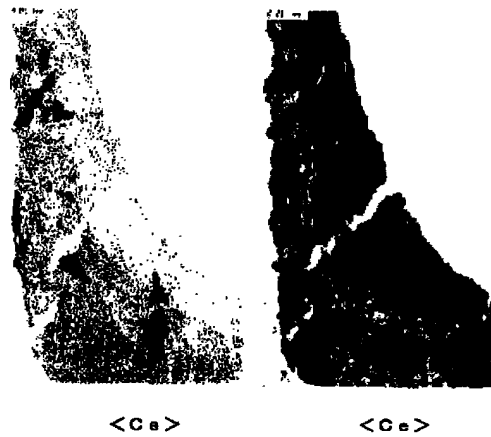


【図6】



2θ

【図7】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号 | F I | ターマコード' (参考) |
|-----------------|------|---------|-----------------------|
| F O 1 N | 3/20 | F O 1 N | 3/24 C |
| | 3/24 | | 3/28 3 0 1 E |
| | 3/28 | 3 0 1 | B O 1 D 53/36 1 0 4 A |
| | | | 1 0 2 H |

F ターム (参考) 3G091 AA17 AB03 AB06 AB09 BA11
 BA14 GA18 GB05W GB06W
 GB07W GB17X HA10
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 AB07
 BA01X BA14X BA15X BA19X
 BA30X BA31X BA33X BA41X
 BA45X BB02 BB16 CC32
 CC46 EA04
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
 BA13B BA21C BB02A BB02B
 BB04A BB04B BB16A BB16B
 BC06A BC06B BC06C BC10A
 BC10B BC13A BC13B BC43A
 BC43B BC43C BC71A BC71B
 BC72A BC72B BC75A BC75B
 BE08C CA03 CA09 EA19
 EB12Y EB15X EB15Y EC29
 EE06 EE09 FA02 FB19 FC02
 FC08